

DOCKET NO.: 273185US0PCT

10/537484
JC17 Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tatsuya SAKAI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/11848

INTERNATIONAL FILING DATE: September 17, 2003

FOR: RUTHENIUM COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCING A METAL RUTHENIUM FILM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-350951	03 December 2002
Japan	2003-282385	30 July 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/11848. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Re: PCT/PTO 03 JUN 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2
PCT/JP03/11848
08.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 0 9 5 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 0 9 5 1]

出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社

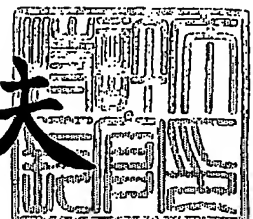
REC'D 27 NOV 2003
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 4 1 6 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 10268

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 酒井 達也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岡田 幸子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 松木 安生

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013066

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

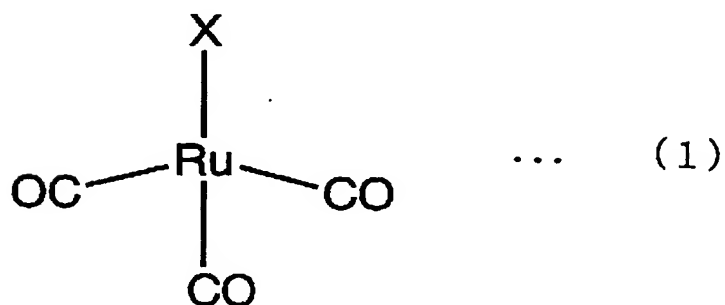
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学気相成長材料および化学気相成長方法

【特許請求の範囲】

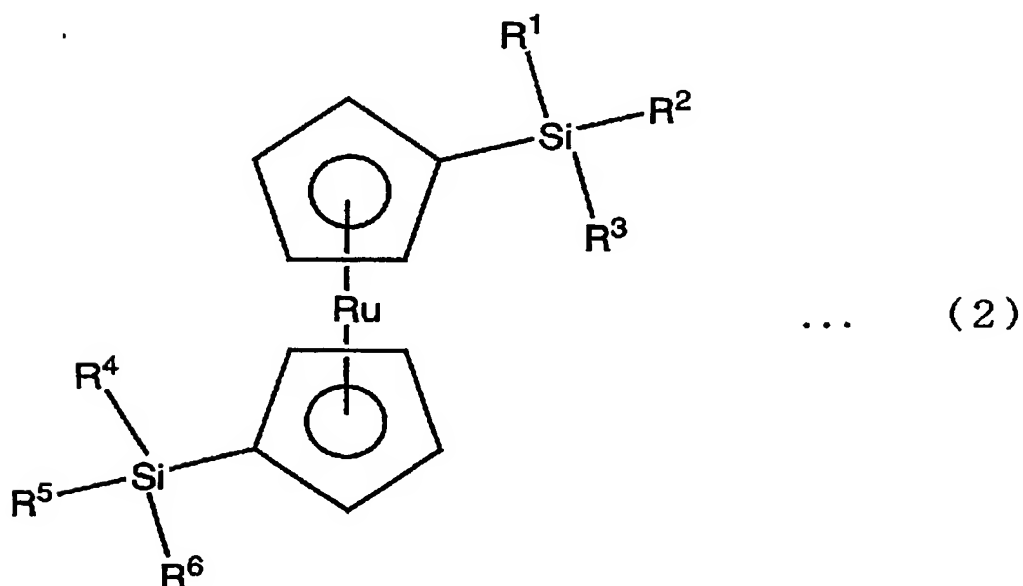
【請求項 1】 下記式 (1)、下記式 (2) または下記式 (3) で表される化学気相成長材料。

【化 1】



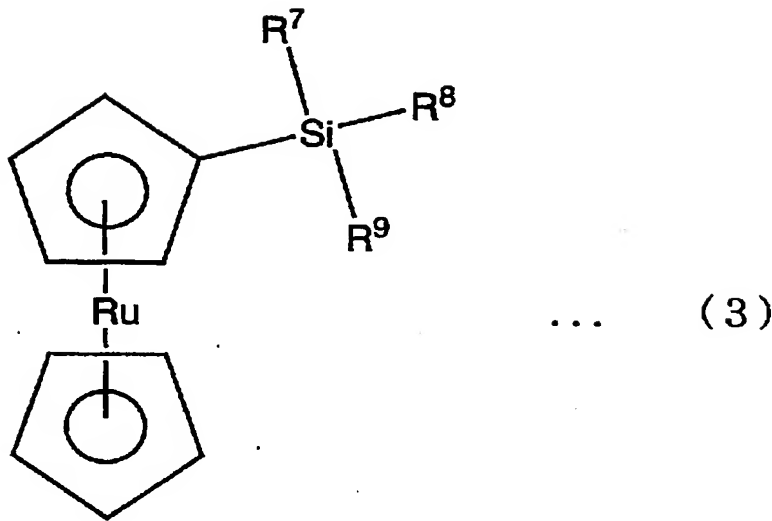
(ここで、X はシクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基またはシクロオクタジエニル基である。)

【化 2】



(ここで、R¹ ~ R⁶ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。)

【化3】



(ここで、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。)

【請求項 2】 請求項 1 に記載の化学気相成長材料を用いることを特徴とする化学気相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は化学気相成長材料および化学気相成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、DRAM (Dynamic Random Access Memory) は、酸化ケイ素と窒化ケイ素の積層膜 (ON 膜) がキャパシタ絶縁膜用の誘電体として用いられ、メモリセル構造の 3 次元化によって容量の確保が図られてきた。しかし、最近の DRAM の急速な高集積化と微細化に伴い、従来法でメモリセル容量を確保することが困難になってきている。

そこで、近年はさらなる微細化に向けて、ON 膜に比べて誘電率が非常に高いペロブスカイト型の結晶構造を有するチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、PZT 等の材料が検討されている。しかし、このような超高誘電率材料をキャパシタの絶縁膜に用いても、電極－誘電体界面に低誘電率層が形成される場合

があり、キャパシタ容量を高めるに際して障害となっていた。この低誘電率層は、誘電体層から電極材料への酸素原子の移動によって形成されと考えられている。そこで、誘電体層からの酸素を取り込みにくい電極材料として、白金、ルテニウムを、また、酸化物自体が導電性を有するものとして、酸化ルテニウムを利用することが検討されている。これらのうち白金膜は、ドライエッチングによる加工が困難であるのに対して、金属ルテニウム膜あるいは酸化ルテニウム膜は比較的容易にドライエッチングにより加工することができ、ペロブスカイト型構造の誘電体を絶縁膜に有するキャパシタの電極として好適に用い得ることが知られている。

上記の金属ルテニウム膜の形成には、従来スパッタリング法が多く用いられてきたが、近年、より微細化した構造や、量産性への対応として、CVD法の検討が行われている（例えば、特許文献1～5参照。）。

【0003】

しかし、一般にCVD法で形成した金属膜は表面モフォロジーが悪く、これをキャパシタの電極として用いると電界集中によるリーク電流の増大が生じる。また、微細化を実現するために膜厚を極めて薄い電極を形成しようとする、均一の膜とはならず島状に金属部分が点在する欠陥を有する膜しか形成できずに電気伝導性に劣ることとなり、これをキャパシタ電極として用いるとキャパシタ面積を稼ぐことができず、キャパシタ動作に必要な容量が確保できないという問題が生じる。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-340435号公報

【特許文献2】

特開2002-161367号公報

【特許文献3】

特開2002-212112号公報

【特許文献4】

特表2002-523634号公報

【特許文献5】

特開 2002-69639号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題に鑑みなされたもので、その目的は良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料およびその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法を提供することにある。

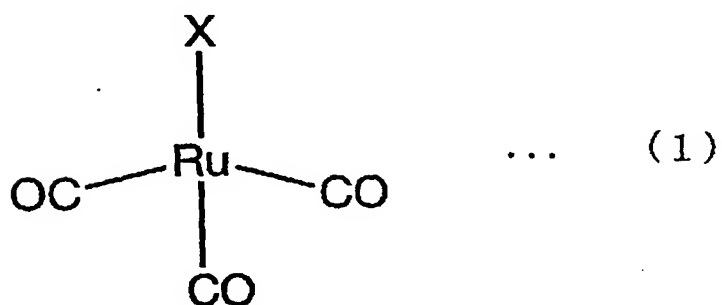
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によると、本発明の上記課題は第一に、下記式(1)、下記式(2)または下記式(3)で表される化学気相成長材料により達成される。

【0007】

【化4】

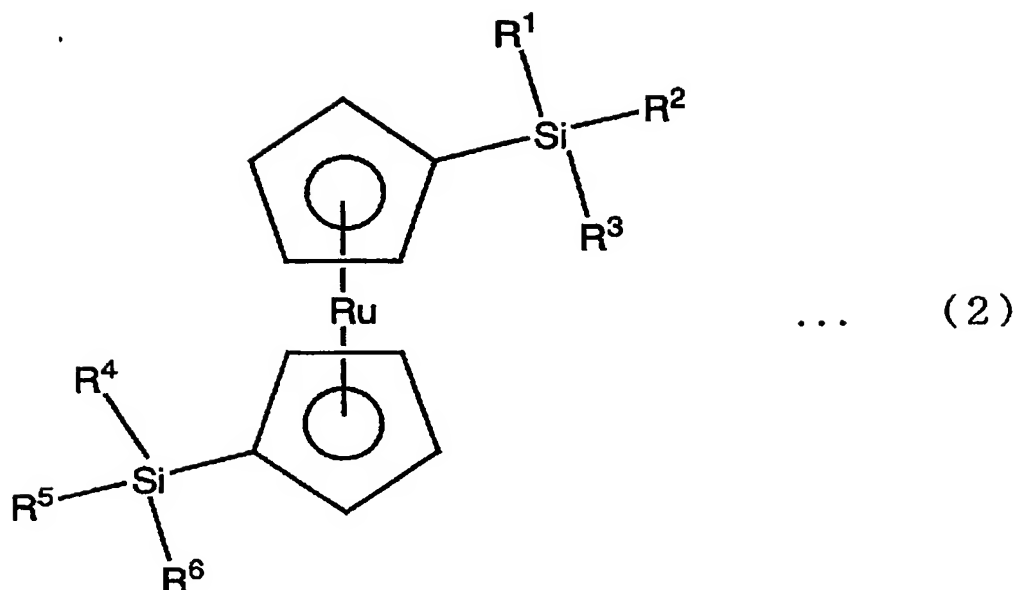


【0008】

(ここで、Xはシクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基またはシクロオクタジエニル基である。)

【0009】

【化5】

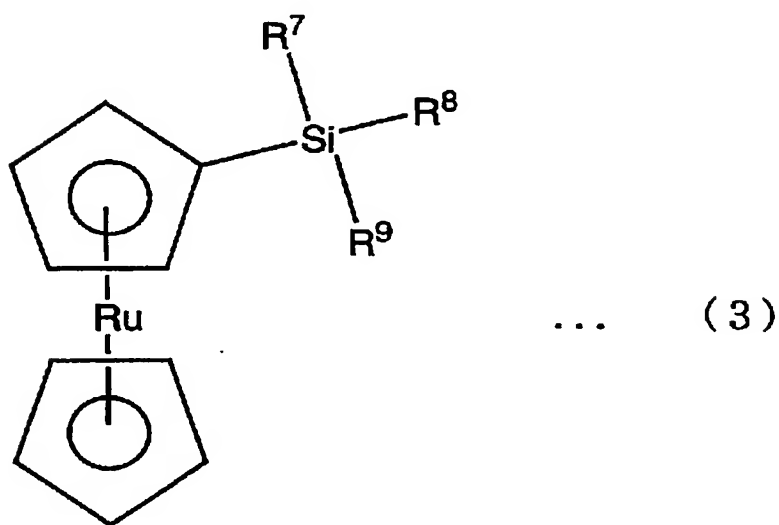


【0010】

(ここで、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基である。)

【0011】

【化6】



【0012】

(ここで、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基である。)

また、本発明の上記課題は第二に上記の化学気相成長材料を用いることを特徴

とする化学気相成長方法によって達成される。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】

化学気相成長材料

本発明の化学機械成長材料は、上記式(1)、上記式(2)または上記式(3)で表される。

上記式(1)において、Xはシクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基またはシクロオクタジエニル基である。Xがシクロペンタジエニル基である場合、該シクロペンタジエニル基は η^5 -配位をしているものと理解されるべきである。また、Xがシクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基またはシクロオクタジエニル基である場合には、非共役四電子配位しているものと理解されるべきである。

【0014】

上記式(2)において、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基であるが、好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

上記式(3)において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～10の炭化水素基であるが、好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0015】

上記式(1)、上記式(2)または上記式(3)の化学気相成長材料のうち、上記式(1)および上記式(2)の化学気相成長材料が好ましく、シクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウムおよびピストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムがさらに好ましい。

これら化学気相成長材料は単独で、または2種以上を混合して使用することができる。1種類の化学気相成長材料を単独で使用することが好ましい。

【0016】

化学気相成長方法

本発明の化学気相成長方法は上記の化学気相成長材料を使用することを特徴と

する。

本発明の化学気相成長方法は、上記の化学気相成長材料を使用する他は、公知の方法を使用できるが、例えば次のようにして実施することができる。

(1) 本発明の化学気相成長材料を気化せしめ、次いで(2) 該気体を加熱して、上記化学気相成長材料を熱分解せしめて基体上にルテニウムを堆積せしめる。

ここで使用できる基体としては、例えば、ガラス、石英、金属、金属酸化物、合成樹脂等適宜の材料を使用できるが、化学気相成長材料を熱分解せしめる工程温度に耐えられる材料であることが好ましい。

【0017】

化学気相成長材料を熱分解せしめる温度としては、好ましくは80～500℃であり、さらに好ましくは100～400℃である。この熱分解温度は、上記基板を予め熱しておくことで実現することができる。

本発明の化学気相成長方法は、減圧下、不活性気体の存在下、還元性気体の存在下のいずれの条件下でも実施することができる。また、不活性気体および還元性気体の両者が存在する条件で実施しても良い。ここで不活性気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。また、還元性気体としては、水素、アンモニア等を挙げることができる。

上記の如くして得られたルテニウム膜は、後述の実施例から明らかなように、純度および電気伝導性が高く、例えば、キャパシタの電極等に好適に使用することができる。

【0018】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

合成例 1

ルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1 gを200 mLフラスコ中に量り取り、50℃下で30分減圧乾燥した。室温に戻した後に乾燥した窒素で置換した。ここに良く乾燥したトルエン100 mLと、蒸留精製した1,5-シクロオクタジエン60 mLを加えた。溶液を100℃に加熱し、9時間攪拌した。攪拌

終了後、溶媒および未反応シクロオクタジエンを蒸留にて留去し、残った粘性溶液を窒素中でシリカゲルカラムをヘキサン展開溶媒で通過し、濃褐色部を採取した。溶媒を乾燥後、1 Torrにて減圧下、80℃で混合物を昇華し、黄色の針状結晶としてシクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウムを0.8 gを得た。

【0019】

合成例 2

トリメチルシリルクロライド 11 g を良く脱水したテトラヒドロフラン 30 mL に溶解し、溶液を -78℃ に冷却した。ここにシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.0 mol/L) 100 mL を 1 時間掛けて滴下した。溶液を -78℃ で 1 時間攪拌し、さらに 6 時間かけて室温に戻した。混合溶液中に析出した塩を濾過により除き、溶液を蒸留することでトリメチルシリルシクロペンタジエン 8 g を得た。

金属ナトリウム 0.5 g を良く乾燥したテトラヒドロフラン溶液に混合し、混合溶液を -78℃ に冷却した。ここに上記で合成したトリメチルシリルシクロペンタジエン 2.5 g をテトラヒドロフラン 30 mL に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下して、さらに 3 時間攪拌しつつ室温まで昇温し、トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

これとは別に、ジクロロ (シクロオクタジエニル) ルテニウム 5 g を良く乾燥したテトラヒドロフラン 200 mL に投入し、良く混合した。この混合溶液を -78℃ に冷却し、ここに先に合成したトリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を 1 時間掛けて滴下した。溶液は -78℃ で 3 時間攪拌し、その後攪拌させながら 12 時間掛けて室温に戻した。溶液をアルゴンガス中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより分離・精製を行い、ピストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムを 0.9 g 得た。

【0020】

合成例 3

金属ナトリウム 0.25 g を良く乾燥したテトラヒドロフラン溶液に投入し、-78℃ に冷却した。ここにトリメチルシリルシクロペンタジエン 1.3 g をテ

トラヒドロフラン 30 mL に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下して、攪拌しつつ 3 時間かけて室温まで昇温し、トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

これとは別にシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.0 mol/L) 18 mL を用意した。

さらにこれらとは別に、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエニル) ルテニウム 5 g を良く乾燥したテトラヒドロフラン 200 mL に良く混合した。この混合溶液を -78℃ に冷却し、ここに先に調整したトリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液およびシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液のそれぞれを同時に 1 時間掛けて滴下した。溶液は -78℃ で 3 時間攪拌し、その後攪拌させながら 12 時間掛けて室温に昇温した。溶液をアルゴンガス中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより分離・精製を行い、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ルテニウムを 0.23 g 得た。

【0021】

実施例 1

合成例 1 にて得られたシクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウム 0.1 g を石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス (水素含量 3 vol%) を 100 mL/min の流量で流し、さらに系内を 570 Torr にし、反応容器を 180℃ に 30 分加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、760 Torr で水素・窒素混合ガス (水素 3%) を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350℃ に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は 450 Å であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru3d 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察され

なかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $20 \mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0022】

実施例 2

合成例 1 にて得られたシクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウム 0.1 g を石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 30 mL/min の流量で流し、さらに系内を 600 Torr にし、反応容器を 170°C に 40 分加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 760 Torr で水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は 730 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $17 \mu\Omega\text{cm}$ であった。

【0023】

実施例 3

上記合成例 2 で得られたビストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムを受器中にいれ気体導入管（バブリング管）を付けたのち、石英製基板をその中においた石英製反応容器に装着した。受器および反応容器を 10 Torr に減圧した。受器を 170°C に保ち 3 vol % H_2/N_2 ガスを 50 mL/min でバブリングし、このガスにビストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムを蒸発同伴させ、反応容器に導入した。予め 350°C に熱せられた石英基板上において堆積物が 30 分で 400 \AA の厚みに形成された。得られた膜を 760 Torr にて、3 vol % H_2/N_2 ガス雰囲気下で 350°C に熱したオープン中で 30 分

加熱処理を行った。ここで形成された膜はXRDにより金属ルテニウムであることがわかった。また、形成された膜をESCAにより分析した所、Ru3d軌道に帰属されるピークが280eVと284eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜の抵抗率を4探針法により測定したところ、 $15\mu\Omega\text{cm}$ であった。得られたルテニウム膜はセロハンテープ剥離試験により剥離が見られず、良好な密着性を示した。

【0024】

実施例4

上記合成例3で得られたトリメチルシリルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムを受器中にいれ気体導入管（バブリング管）を付けたのち、石英製基板をその中においた石英製反応容器に装着した。受器および反応容器を10 Torrに減圧した。受器を200℃に保ち3 vol %H₂/N₂ガスを50 mL/minでバブリングし、このガスにトリメチルシリルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムを蒸発同伴させ、反応容器に導入した。予め350℃に熱せられた石英基板上において堆積物が30分で420 Åの厚みに形成された。得られた膜を760 Torrにて、3 vol %H₂/N₂ガス雰囲気下で350℃に熱したオープン中で30分加熱処理を行った。ここで形成された膜はXRDにより金属ルテニウムであることがわかった。また、形成された膜をESCAにより分析した所、Ru3d軌道に帰属されるピークが280eVと284eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜の抵抗率を4探針法により測定したところ、 $45\mu\Omega\text{cm}$ であった。得られたルテニウム膜はセロハンテープ剥離試験により剥離が見られず、良好な密着性を示した。

【0025】

比較例1

実施例3において、ビストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムの代わりに市販のビスエチルシクロペンタジエニルルテニウムを用い、受器の保持温度を100℃とした他は実施例3と同様にして実施し、厚さ600 Åの膜を

得た。この膜を ESCA により分析した所、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、金属ルテニウムであることが分かった。この金属ルテニウム膜の抵抗率を 4 探針法により測定したところ、 $125 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料およびその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法が提供される。

本発明の化学気相成長方法により形成された金属ルテニウム膜は、電気伝導度が高く、例えば、キャパシタの電極等に好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学気相成長材料およびその化学気相成長材料を用いた化学気相成長方法を提供すること。

【解決手段】 化学気相成長材料は特定のルテニウム化合物からなる。化学気相成長方法は、上記化学気相成長材料を使用する。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-350951
受付番号	50201828393
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月 3日

次頁無

特願 2002-350951

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社